

УДК 624.012.35

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СПІВВІДНОШЕННЯ $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ НА УТВОРЕННЯ ЕТРИНГІТУ ТА ОТРИМАННЯ СТРУКТУРИ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ ІЗ СПЕЦІАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Дерев'янюк В. М.<sup>1</sup>, д. т. н., проф., Гришко Г. М.<sup>2</sup>, докторант,  
Ватажишин О. В.<sup>3</sup>, асп.

<sup>1</sup> [derevianko.viktor@pdaba.edu.ua](mailto:derevianko.viktor@pdaba.edu.ua); <sup>2</sup> [hryshko.hanna@pdaba.edu.ua](mailto:hryshko.hanna@pdaba.edu.ua);

<sup>3</sup> [vatazhichin.oleksandr@pdaba.edu.ua](mailto:vatazhichin.oleksandr@pdaba.edu.ua)

**Постановка проблеми.** В процесі гідратації мінералів системи  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  утворюються гідроалюмінати і гель  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_7$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_8$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_13$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . В системі  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  процес гідратації більш складний. По-перше, ідуть одночасно формування гідроалюмінатів і гідросульфоалюмінатів ТГСАК і МГСАК, що є показником формування первинної структури [1–3].

По-друге, частина гідроалюмінатів реагує із сульфатами кальцію, утворюючи ТГСАК і МГСАК і цей процес впливає на формування структури, що і визначає такі властивості як міцність, внутрішнє напруження, розширення і так далі. Складність завдання полягає у встановленні процесу формування і впливу співвідношення  $\text{C}/\text{A}$  на утворення на першому етапі  $\text{C}_n\text{A}_m\text{H}_x$  і ТГСАК, МГСАК.

**Мета роботи.** Установлення процесу формування і впливу співвідношення  $\text{C}/\text{A}$  на утворення на першому етапі  $\text{C}_n\text{A}_m\text{H}_x$  і ТГСАК, МГСАК та отримання структури цементного каменю зі спеціальними властивостями.

**Основна частина.** Приведені результати теоретичних і експериментальних досліджень процесів гідратації систем  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . Особлива увага приділена проблемі утворення вторинного еtringіту (ТГСАК, МГСАК), перекристалізації і стабілізації фаз нанодобавками.

У роботі показано, що у сировинних матеріалах, складах та процесах гідратації є схожість хімічних і мінералогічних складів: алюмінатних (а) та сульфоалюмінатних (б) цементів:

а) –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 35...50;  $\text{CaO}$  – 35...45;  $\text{SiO}_2$  – 5...15;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  від 0 до 2,5.

б) –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – не менше 20...25;  $\text{CaO}$  – 55;  $\text{SiO}_2$  – 10;  $\text{SO}_3$  – 3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5...10;  $\text{MgO}$  – 2 та залежно від технології хімічний склад може бути дуже різноманітним, але основною умовою є наявність не менше 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Основним фактором є те, що при гідратації сульфоалюмінатів і алюмінатів в присутності гіпсу ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) утворюється гідросульфоалюмінатна фаза, що дає змогу отримати структуру цементного каменю зі спеціальними властивостями [4–5].

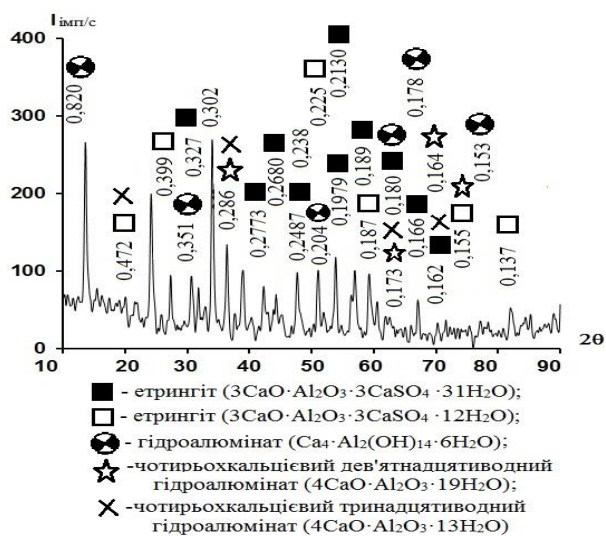
Загальним для процесів гідратації алюмінатних цементів в присутності гіпсу є утворення фази  $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}_5\text{SH}_{32}$  (табл. 1), тобто новоутворення, що відіграє основну роль при модифікації двуводного сульфату кальцію, або при частковій заміні глиноземистого цементу добавкою  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Розгляд прикладів досліджень процесів гідратації системи:  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , показує, що утворення еtringіту можна розділити на два етапи. На першому етапі утворюються сполуки, які потім вступають у взаємодію з сульфатами. Пряме утворення еtringіту – це реакція алюмінатів  $\text{C}_3\text{A}$  і сульфатів, а також в незначній кількості  $\text{CA}$  і  $\text{CA}_2$ . Процеси гідратації, формування гідросульфоалюмінатів високосульфатної форми на основі проміжних сполук та в процесі експлуатації (рис. 1) створюють проблеми виникнення внутрішніх напружень

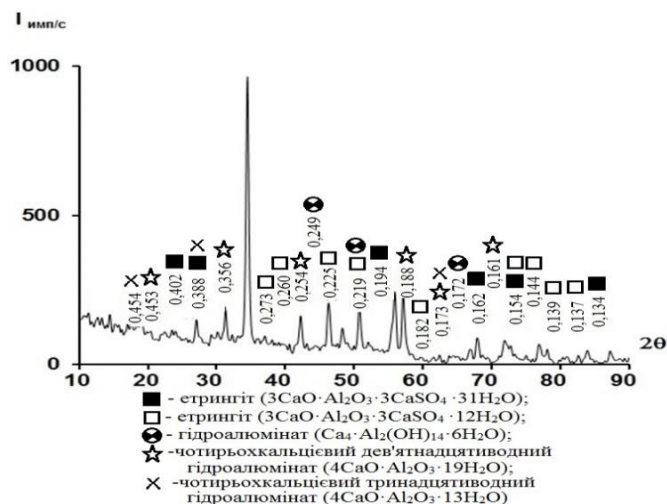
Таблиця 1

Наближені варіанти гідратації систем:  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Процеси гідратації системи: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$	Процеси гідратації системи: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$
1. $\text{CA} \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$	2. $\text{CA} \rightarrow \text{C}_3\text{A}_3\text{CSH}_{12}; \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{CA}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$ повільна реакція	$\text{CA}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_{12}\text{A}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{A}_7 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_3\text{A} \rightarrow \text{C}_4\text{AH}_{13}, \text{C}_2\text{AH}_8$	$\text{C}_3\text{A} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$
III. Глиноземистий цемент $\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{ГЦ} + \text{Гіпс} \rightarrow \text{C}_3\text{ACSH}_{12}; \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



ГЦ+Г – 3 доби

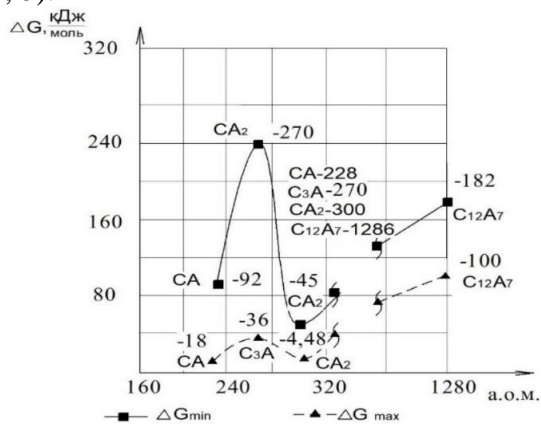


ГЦ+Г 14–28 діб

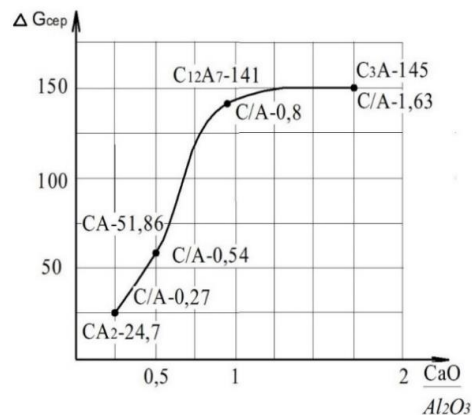
Рис. 1. Рентгенограми зразків складу ГЦ+Г в періоді твердіння 3 і 28 діб

В роботі приведені результати теоретичних і експериментальних досліджень по виявленню залежності поверхневої енергії Гіббса від а. о. м. (рис. 2, а).

На основі розгляду структури мінералів і визначення термодинамічних характеристик (рис. 2) запропоновано гіпотезу залежності поверхневої енергії Гіббса ( $\Delta G = f(\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ ) від співвідношення молекулярних мас хімічних елементів мінералів (рис. 2, б).



а



б

Рис. 2. Графіки залежності  $\Delta G$ : а –  $\Delta G = f(a. o. m.)$ ; б –  $\Delta G = f(C/A)$

Проведені дослідження термодинамічних характеристик указаних мінералів підтверджують гіпотезу впливу поверхневої енергії на швидкість формування мінералів.

Ідея вивчення послідовності утворення сульфоалюмінатів на основі проміжних сполук дає можливість отримати структуру розчинів високої міцності або із спеціальними властивостями. Розрахунок коефіцієнтів  $K$  (співвідношення  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) показує пряму залежність  $\Delta G = f(\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  (рис. 2, б):  $K_{\text{CA}2} = 0,27$ ;  $K_{\text{CA}} = 0,54$ ;  $K_{\text{C}_{12}\text{A}_7} = 0,80$ ;  $K_{\text{C}_3\text{A}} = 1,63$ .

Експериментальні дослідження термодинаміки чистих мінералів підтвердили запропоновану гіпотезу.

В роботі приведені результати досліджень властивостей еtringіту, отриманого в процесі гідратації чистих мінералів ( $\text{C}_3\text{A}$ ) і двухводного сульфата кальцію ( $\text{CSH}_2$ ).

Процес гідратації глиноземистого цементу із добавкою гідросульфатів кальцію також створює умови формування в більшій мірі уже вторинного еtringіту, максимальна кількість якого утворюється при співвідношенні ГЦ+Г % (70÷30 %).

Дослідження зміни структури при аналізі дифрактограм і результатів диференційно-термічного аналізу вказує на збільшення кількості еtringіту в процесі твердіння до 24 діб.

Як відомо, еtringітова фаза не є стабільною при експлуатації. Згідно нашої гіпотези стабілізацію структури еtringіта можна досягти шляхом введення наномодифікаторів.

На основі попередніх досліджень і аналізу літературних даних вміст нанодобавок знаходиться в межах сотих, а іноді і тисячних долей відсотків. Це викликає значні проблеми при диспергації нанодобавок в такій кількості. Варіантом вирішення проблеми є використання пластифікаторів.

Сутність технології полягає в попередній диспергації нанодобавки в концентрованому розчині вода-пластифікатор.

В роботі проведено аналіз літератури та приведено результати досліджень по визначенню впливу ультра та нанодисперсних добавок різного рівня, які вводяться для модифікації сульфатних і сульфоалюмінатних фаз. Це дає змогу змінювати процес формування першопочаткової структури, а в подальшому і основних фізико-механічних властивостей композиційних будівельних матеріалів.

Вплив модифікаторів визначали на основі експериментальних досліджень сумішей чистих мінералів  $\text{C}_3\text{A}$ , ГЦ, ГЦ+Г і нанодобавок (таурит, біла сажа, наномодифікатори).

**Висновок.** Дослідження з використанням ультра- та нанодисперсних добавок направлені на моделювання та управління властивостями сульфатних і сульфоалюмінатних фаз будівельних матеріалів, на способи управління процесами структуроутворення композитів на основі цементного та гіпсового в'язучого, на модифікацію матриці матеріалу наночастинками, в тому числі вуглецевими нанотрубками і нановолокнами. Підтверджено гіпотезу залежності величини поверхневої енергії Гіббса від співвідношення  $\Delta G = f(C/A)$  і пропонується визначати ефективність її впливу на процес гідратації мінералів композиційних сульфоалюмінатних систем коефіцієнтом мінерала  $K_{\text{CA}} = C_m/A_n$ , де  $C_m/A_n$  – поверхнева енергія Гіббса,  $K_{\text{C}_m\text{A}_n}$  – коефіцієнт мінерала системи.

За допомогою наномодифікаторів сформовані цементні блоки вільно зрощуються в цементній матриці, що призводить до зменшення внутрішніх напружень в ще не сформованій цементній системі.

### Список використаних джерел

1. Дерев'яно В. М., Гришко Г. М., Ватажишин О. В. Оцінка ефективності впливу ультра-та нанодисперсних добавок для модифікації сульфатних і сульфоалюмінатних фаз. *Український журнал будівництва та архітектури*. 2023. № 4 (016). С. 71–76.
2. Pushkarova K., Sukhanevych M., Marsikh A. Using of untreated carbon nanotubes in cement composition. *Materials Science Forum*. Brno, Czech Republic, 2016. Vol. 865. Pp. 6–11.
3. Derevianko V. N., Kondratieva N. V., Hryshko H. M., Sanytsky M. A. Modelling the Mechanism of Mineral-Binders' Hydration Processes in a Macro-Micro-Nanosystem. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2013. Vol. 18 (1).
4. Punetha V. D. et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites : a comparison study between CNT and grapheme. *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 67. Pp. 1–47.
5. Derevianko V., Kondratieva N., Volkova V., Hryshko H. Nanomodification of mineral binders. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021. Vol. 1162, № 1. P. 012001. (IOP Publishing).